





**Powder compositions from crystalline polyesters containing methacrylyl endgroups**

**Patent number:** EP0739922  
**Publication date:** 1996-10-30  
**Inventor:** VAN KERKHOVE MARC (BE); MOENS LUC (BE); LOOSEN PATRICK (BE);  
 MAETENS DANIEL (BE); LOUTZ JEAN-MARIE (BE)  
**Applicant:** UCB SA (BE)  
**Classification:**  
 - **International:** C08G63/58; C08F290/06; C09D167/07  
 - **European:** C08F290/06A; C08G63/58; C09D167/07  
**Application number:** EP19960870055 19960425  
**Priority number(s):** GB19950008458 19950426

**Also published as:**

 US5639560 (A1)  
 JP8301957 (A)  
 EP0739922 (B1)  
 AU710865 (B2)

**Cited documents:**

 EP0624609  
 DE2702385  
 US3485732  
 DE3110835

**Abstract of EP0739922**

Radiation-curable powder coating compsns. contain crystalline polyester(s) with methacrylyl terminal gps. obtd. by reacting glycidyl methacrylate with a carboxy-terminated polyester of:

- (a) a polyester reaction prod. of:
  - (1) an acid component contg.:
    - (a.1.1) 85-100 mole% terephthalic acid or 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid; and
    - (a.1.2) 0-15 mole % of other aliphatic, cycloaliphatic or aromatic di- or polycarboxylic acid(s) with 4-14C, and
  - (2) an alcohol component contg.:
    - (a.2.1) 85-100 mole % of a 2-12C satd. aliphatic linear diol; and
    - (a.2.2) 0-15 mole% of other aliphatic or cycloaliphatic di- or polyol(s) with 2-15C, and
- (b) a polyester reaction prod. of:
  - (1) an acid component contg.:
    - (b.1.1) 85-100 mole% of a satd. aliphatic linear dicarboxylic acid with 4-14C; and
    - (b.1.2) 0-15 mole% of other aliphatic, cycloaliphatic or aromatic di- or polycarboxylic acid(s) with 4-14C, and
  - (2) an alcohol component contg.:
    - (b.2.1) 85-100 mole% of 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexane-dimethanol or ethylene glycol; and
    - (b.2.2) 0-15 mole % of other aliphatic or cycloaliphatic di- or polyol(s) with 2-15C.

Also claimed are:

- (i) a process for coating an article;
- (ii) varnish and paint coating cured by exposure to electron beam radiation ; and
- (ii) varnish or paint coating cured by exposure to ultraviolet radiation.

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 739 922 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
30.10.1996 Bulletin 1996/44

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08G 63/58, C08F 290/06,  
C09D 167/07

(21) Numéro de dépôt: 96870055.9

(22) Date de dépôt: 25.04.1996

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorité: 26.04.1995 GB 9508458

(71) Demandeur: UCB S.A.  
B-1050 Bruxelles (BE)

(72) Inventeurs:

- Moens, Luc  
1640 Sint-Genesius-Rode (BE)
- Loutz, Jean-Marie  
1180 Bruxelles (BE)

• Maetens, Daniel

1080 Bruxelles (BE)

• Loosen, Patrick

2800 Mechelen (BE)

• Van Kerkhove, Marc

1457 Nij-Saint-Vincent (BE)

(74) Mandataire: Debled, Thierry

UCB S.A.

Département D.T.B.

rue d'Anderlecht 33

1620 Drogenbos (BE)

### (54) Compositions en poudre à base de polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux

(57) On décrit des compositions en poudre durcissables par rayonnement utilisables comme peinture ou vernis qui comprennent au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux comprenant les produits de réaction du méthacrylate de glycidyle et d'un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux. Le polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux est soit

(a) un polyester qui est le produit de réaction de

(1) un constituant acide qui contient (a.1.1) 85 à 100 moles % d'acide téréphtalique ou d'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique et (a.1.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide di- ou polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ayant de 4 à 14 atomes de carbone, et

(2) un constituant alcoolique qui contient (a.2.1) 85 à 100 moles % d'un diol aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 2 à 12 atomes de carbone et (a.2.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 2 à 15 atomes de carbone; soit

(b) un polyester qui est le produit de réaction de

(1) un constituant acide qui contient (b.1.1) 85 à 100 moles % d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 4 à 14 atomes de carbone et (b.1.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide di- ou polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ayant de 4 à 14 atomes de carbone, et

(2) un constituant alcoolique qui contient (b.2.1) 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol, de 1,4-cyclohexanediméthanol ou d'éthylène glycol et (b.2.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 2 à 15 atomes de carbone.

EP 0 739 922 A1

## Descripti n

La présente invention se rapporte à de nouvelles compositions en poudre durcissables par rayonnement comprenant au moins un polyester criscallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux et éventuellement un oligomère éthyléniquement insaturé, de même qu'à la préparation et aux utilisations desdites compositions.

Plus particulièrement, la présente invention concerne des compositions en poudre durcissables par irradiation ultraviolette ou par faisceaux d'électrons accélérés, dont le liant est constitué essentiellement par au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux et qui se prêtent à la production d'enduits de peinture et de vernis présentant un ensemble unique de propriétés, entre autres une excellente dureté, d'excellentes propriétés mécaniques et une remarquable résistance aux solvants.

Les compositions thermodurcissables en poudre sont bien connues dans l'état de la technique et sont largement utilisées comme peintures et vernis pour le revêtement d'objets les plus divers. Les avantages de ces poudres sont nombreux; d'une part les problèmes dus aux solvants sont complètement supprimés, d'autre part les poudres sont utilisées à 100%, dans la mesure où seule la poudre en contact direct avec le substrat est retenue par celui-ci, l'excès de poudre étant, en principe, intégralement récupérable et réutilisable. C'est pourquoi ces compositions en poudre sont préférées par rapport aux compositions de revêtement se présentant sous la forme de solutions dans un solvant organique.

Les compositions thermodurcissables en poudre ont déjà trouvé un large débouché dans l'enduction des appareils électroménagers, des accessoires de l'industrie automobile, du mobilier métallique, etc. Elles contiennent généralement des composés organiques thermodurcissables constituant le liant de la peinture, des charges, des pigments, des catalyseurs et des additifs divers pour adapter leur comportement à leur utilisation.

Il existe différents types de compositions thermodurcissables en poudre. Les compositions les plus connues contiennent comme liant, ou bien, un mélange de polyesters contenant des groupes carboxyle avec des composés époxydés, comme l'isocyanurate de triglycidyle ou des  $\beta$ -hydroxyalkylamides, ou encore, un mélange de polyesters contenant des groupes hydroxyle, avec des isocyanates bloqués ou non, des résines de mélamine ou de glycoluril, des anhydrides d'acides polycarboxyliques, etc.

Les polyesters contenant des groupes carboxyle ou des groupes hydroxyle utilisables pour la préparation de vernis et peintures en poudre ont déjà fait l'objet de nombreuses publications. Ces polyesters sont habituellement préparés à partir d'acides polycarboxyliques aromatiques, principalement l'acide téréphtalique et isophtalique et éventuellement une faible proportion d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou cycloaliphatiques, et à partir de polyols aliphatiques divers comme par exemple l'éthylène glycol, le diéthylèneglycol, le néopentyl glycol, le 1,6-hexanediol, le triméthylolpropane, etc. Ces polyesters à base d'acides dicarboxyliques aromatiques, lorsqu'ils sont utilisés avec un agent de réticulation approprié, fournissent des compositions thermodurcissables donnant des enduits de peinture et de vernis possédant de bonnes propriétés, tant en ce qui concerne leur aspect qu'en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques (résistance au choc, flexibilité).

A l'heure actuelle, la grande majorité des polyesters utilisés dans les compositions thermodurcissables en poudre sont des polyesters amorphes. Or, lorsque le polyester est amorphe, il est difficile de préparer des compositions thermodurcissables pulvérulentes parfaites, parce qu'elles doivent répondre à des critères souvent contradictoires. Ainsi, ces poudres ne peuvent pas se réagglomérer pendant leur manipulation, leur transport et leur stockage, ce qui implique que le polyester amorphe doit posséder une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) suffisamment élevée. D'un autre côté, pour que les particules de poudre puissent coalescer et former un enduit parfaitement homogène et uniforme, il faut que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polyester soit suffisamment basse pour assurer une basse viscosité à l'état fondu qui, elle-même, assure un bon mouillage des pigments et autres matières solides accompagnant le polyester dans la formulation desdites compositions thermodurcissables en poudre.

De plus, la poudre doit être susceptible de fondre à la température de cuisson pour former un film régulier avant que ne commence la réaction de réticulation conduisant au durcissement final. Pour obtenir un bon étalement du film fondu sur la surface du substrat, il faut donc que la viscosité du polyester à l'état fondu soit suffisamment basse. En effet, une viscosité très élevée à l'état fondu empêche un bon étalement du film fondu et se traduit par une perte de la régularité et du brillant de l'enduit. Enfin, la vitesse de la réaction de réticulation de la composition ne peut être contrôlée qu'en faisant varier la quantité et/ou la nature de l'agent de réticulation et du catalyseur de réticulation éventuellement utilisé. Compte tenu de tous les impératifs qui précèdent, on admet généralement qu'un polyester amorphe convenable doit présenter une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 40°C mais inférieure à 85°C et une viscosité à l'état fondu comprise entre 100 et 10.000 mPa.s, mesurée à une température de 200°C, au viscosimètre cône/plateau selon la norme ASTM D 4287-88.

Pour toutes ces raisons on ne recommande généralement pas de réaliser des enduits à partir des compositions à base de tels polyesters amorphes par cuisson à des températures au-dessous de 160°C pendant une durée d'environ 10 à 20 minutes. En effet, à des températures de cuisson plus basses, on obtient généralement des revêtements de moindre qualité et ayant des propriétés physiques insuffisantes. De plus, la difficulté que l'on rencontre dans le réglage

d'une température de transition vitreuse (Tg) suffisamment élevée pour supprimer la tendance à la réagglomération au cours du stockage constitue un manque de souplesse pour l'utilisateur de la poudre.

Pour résoudre ces problèmes, on a proposé plus récemment des compositions thermodurcissables en poudre dont le liant est constitué par un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle ou des groupes hydroxyle. En effet, les propriétés des polyesters cristallins permettent d'obvier dans une large mesure aux inconvénients précédemment décrits qu'amènent le réglage de la température de transition vitreuse (Tg), de la viscosité à l'état fondu et de la réactivité des polyesters amorphes.

Les polyesters cristallins ont un point de fusion supérieur à 40 °C et, le cas échéant, une basse température de transition vitreuse (Tg). Cela a pour conséquence que la viscosité à l'état fondu des polyesters cristallins est très inférieure à celle des polyesters amorphes de poids moléculaire comparable couramment utilisés dans les compositions thermodurcissables en poudre. Ceci signifie que les compositions de revêtement en poudre à base de polyesters cristallins présentent une meilleure fluidité du film d'enduit à l'état fondu, ce qui donne des revêtements thermodurcis présentant un aspect amélioré.

En outre, grâce à la cristallinité des polyesters, les poudres formulées avec un agent de réticulation approprié présentent une très bonne stabilité à l'entreposage. De plus, ces polyesters cristallins autorisent la formation et la cuisson des enduits à des températures plus basses de l'ordre de 90 à 150°C (au lieu de 160 à 200°C). Enfin, comparés aux polyesters amorphes, les polyesters cristallins fournissent des enduits ayant de meilleures propriétés mécaniques, en particulier une excellente flexibilité.

Les compositions thermodurcissables à base de polyesters cristallins ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de publications sous forme d'articles et de brevets. Dans la littérature des brevets, on citera notamment la demande de brevet international PCT WO 91/14745, la demande de brevet européen 70.118, les brevets américains 4.352.924, 4.387.214, 4.937.288 et 4.973.646.

Les polyesters cristallins et les compositions thermodurcissables en poudre préparés à partir de ceux-ci possèdent donc dans l'ensemble des propriétés plus avantageuses que les polyesters amorphes. Cependant, en dépit de leurs propriétés avantageuses, rares sont les polyesters cristallins qui ont pu trouver, en tant que seuls polymères, une application commerciale intéressante. Le plus souvent, ces polyesters cristallins sont utilisés comme supplément pour modifier les polyesters amorphes classiques disponibles dans le commerce.

La raison de cette situation est que les polyesters cristallins de l'état de la technique présentent aussi des inconvénients importants à l'échelle technique.

En premier lieu, les enduits obtenus à partir des polyesters cristallins connus présentent une faible dureté de surface (dureté au crayon HB). Ce défaut des polyesters cristallins limite fortement les applications techniques des compositions contenant ces polyesters.

En second lieu, pour qu'ils soient durcissables sous l'effet de la chaleur à basse température, les polyesters conventionnels requièrent la présence d'un agent de réticulation (composés époxydés,  $\beta$ -hydroxyalkylamides, etc.) et d'un catalyseur. Or, pour la préparation de la poudre, il faut fondre le polyester cristallin avec l'agent de réticulation, le catalyseur et les autres additifs dans une extrudeuse, à une température égale ou supérieure à la température de fusion du polyester cristallin. Il s'ensuit que, sans précautions particulières, il se produit déjà lors de la préparation de la poudre une réticulation prématurée indésirable du liant par réaction entre le polyester et l'agent de réticulation. Une poudre ainsi préparée produit des revêtements défectueux, à cause de la présence de particules gélifiées et parce que, au moment où le film fondu doit s'étaler sur la surface du substrat à revêtir, au lieu de diminuer sous l'effet de la chaleur, sa viscosité augmente trop rapidement pour obtenir un bon étalement, ce qui conduit à des malformations de l'enduit obtenu, telles que gel et peau d'orange.

En outre, la réticulation prématurée du liant peut, sans précautions particulières, causer le blocage de l'extrudeuse ce qui présente un danger réel non négligeable.

En troisième lieu, les compositions thermodurcissables en poudre préparées à partir des polyesters cristallins connus actuellement donnent des enduits dont la résistance aux intempéries laisse à désirer.

On a déjà tenté de mettre au point des liants pour la fabrication de vernis et peintures en poudre qui ne requièrent pas la présence d'un agent de réticulation; il s'agit de liants durcissables par irradiation ultraviolette ou par faisceaux d'électrons accélérés.

Le brevet américain 3.974.303 décrit de telles compositions renfermant comme liants, des résines thermoplastiques très diversées. Toutefois, le seul polyester décrit dans ce brevet (exemple 3) est un polyester amorphe qui possède une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (2,5°C). Les compositions préparées au départ de ce polyester ne présentent dès lors pas la moindre stabilité au stockage et ne sont d'aucune utilité pratique.

Par voie de conséquence, il est très souhaitable de pouvoir disposer de nouveaux liants pour la fabrication de compositions en poudre qui peuvent être durcis par irradiation ultraviolette ou par faisceaux d'électrons accélérés et qui ne présentent plus les inconvénients rappelés plus haut. De tels liants devraient permettre de préparer des compositions en poudre durcissables à des températures peu élevées, présentant une bonne stabilité au stockage et assurant en même temps la production d'enduits de peinture ou de vernis possédant d'excellentes propriétés, en particulier en ce

qui concerne la fluidité à l'état fondu, l'aspect de surface, la dureté superficielle, les propriétés mécaniques, la résistance aux solvants et la résistance aux intempéries.

On a maintenant fait la découverte surprenante que cet objectif est atteint lorsque, pour la préparation des compositions en poudre durcissables par rayonnement, on utilise comme liants des polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux, préparés à partir de méthacrylate de glycidyle et de polyesters cristallins, eux-mêmes préparés à partir de constituants acide et alcoolique déterminés.

La présente invention a donc pour objet de nouvelles compositions en poudre durcissables par rayonnement comprenant au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux comprenant les produits de réaction du méthacrylate de glycidyle et d'un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux, ledit polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux étant choisi parmi

(a) un polyester qui est le produit de réaction de

(1) un constituant acide qui contient (a.1.1) 85 à 100 moles % d'acide téréphtalique ou d'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique et (a.1.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide di- ou polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ayant de 4 à 14 atomes de carbone; et

(2) un constituant alcoolique qui contient (a.2.1) 85 à 100 moles % d'un diol aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 2 à 12 atomes de carbone et (a.2.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 2 à 15 atomes de carbone; et

(b) un polyester qui est le produit de réaction de

(1) un constituant acide qui contient (b.1.1) 85 à 100 moles % d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 4 à 14 atomes de carbone et (b.1.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide di- ou polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ayant de 4 à 14 atomes de carbone, et,

(2) un constituant alcoolique qui contient (b.2.1) 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol, de 1,4-cyclohexanediméthanol ou d'éthylène glycol et (b.2.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 2 à 15 atomes de carbone.

Les polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux incorporés dans les compositions conformes à la présente invention présentent un degré d'insaturation terminale de 0,18 à 1,8, de préférence, de 0,35 à 1,25 milliéquivalents de doubles liaisons par gramme de polyester.

Les polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux incorporés dans les compositions conformes à la présente invention présentent en outre les caractéristiques suivantes:

- un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 1.000 et 21.000, de préférence entre 1.300 et 9.000, mesuré par chromatographie par perméation de gel (ou CPG),
- un point de fusion bien défini d'environ 60 à 150°C, déterminé par calorimétrie à balayage différentiel (ou DSC) selon la norme ASTM D 3418-82,
- une viscosité à l'état fondu inférieure à 10.000 mPa.s mesurée à 175°C au viscosimètre cône/plateau, (connue sous le nom de "viscosité ICI"), selon la norme ASTM D 4287-88.

Le constituant acide du polyester cristallin (a) contenant des groupes carboxyle terminaux contient de 85 à 100 moles % d'acide téréphtalique ou d'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique et éventuellement jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres acides di- ou polycarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ayant de 4 à 14 atomes de carbone, tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique. Ces acides peuvent être utilisés sous forme de l'acide libre ou de leurs dérivés fonctionnels, en particulier sous la forme de l'anhydride. L'utilisation d'un acide polycarboxylique (ou son anhydride) comportant au moins trois groupes carboxyle, par exemple l'acide (ou l'anhydride) trimellitique ou l'acide pyromellitique, permet la préparation de polyesters ramifiés. En outre, ces acides di- ou polycarboxyliques peuvent être utilisés seuls ou en mélange, mais de préférence, on les utilise seuls.

Le constituant alcoolique du polyester cristallin (a) contenant des groupes carboxyle terminaux contient de 85 à 100 moles % d'un diol aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 2 à 12 atomes de carbone. Des exemples de diols qui peuvent être utilisés sont l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol et le 1,6-hexanediol. Le constituant alcoolique du polyester cristallin (a) contenant des groupes carboxyle terminaux peut contenir également jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres di- ou polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques ayant de 2 à 15 atomes de carbone, comme par exemple le 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol ou le bisphénol A hydrogéné. Pour la pré-

paration de polyesters ramifiés, on utilise avantageusement des polyols trihydroxylés ou tétrahydroxylés, tels que le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le triméthyloléthane ou le pentaérythritol et leurs mélanges.

Le constituant acide du polyester criscallin (b) contenant des groupes carboxyle terminaux contient de 85 à 100 moles % d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 4 à 14 atomes de carbone. Des exemples des acides qui peuvent être utilisés sont l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide 1,12-dodécanedioïque, etc. Ces acides peuvent être utilisés sous forme d'acides libres ou de leurs dérivés fonctionnels, en particulier sous la forme d'anhydrides. En outre, ces acides peuvent être utilisés seuls ou en mélange, mais de préférence on les utilise seuls. Parmi ces acides, l'acide adipique est utilisé de préférence.

Le constituant acide du polyester cristallin (b) contenant des groupes carboxyle terminaux peut contenir également jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres acides di- ou polycarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ayant de 4 à 14 atomes de carbone, tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide téréphthalique, l'acide isophtalique, l'acide 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique. L'utilisation d'un acide polycarboxylique (ou son anhydride) comportant au moins trois groupes carboxyle, par exemple l'acide (ou l'anhydride) trimellitique ou l'acide pyromellitique, permet la préparation de polyesters ramifiés. En outre, ces acides di- ou polycarboxyliques peuvent être utilisés seuls ou en mélange, mais de préférence, on les utilise seuls.

Le constituant alcoolique du polyester cristallin (b) contenant des groupes carboxyle terminaux contient de 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol, de 1,4-cyclohexanediméthanol ou d'éthylène glycol. Le constituant alcoolique du polyester cristallin (b) contenant des groupes carboxyle terminaux peut contenir également jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres di- ou polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol et le bisphénol A hydrogéné. Pour la préparation de polyesters ramifiés, on utilise avantageusement des polyols trihydroxylés ou tétrahydroxylés, tels que le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le triméthyloléthane ou le pentaérythritol et leurs mélanges.

Une caractéristique essentielle des polyesters cristallins incorporés dans les compositions conformes à la présente invention est qu'ils sont constitués de chaînes qui contiennent, pratiquement toutes, des groupes méthacrylyle réticulables à chaque extrémité de la chaîne.

On a en effet constaté que les polyesters contenant des groupes méthacrylyle terminaux fournissent des compositions montrant, sous irradiation, une vitesse de durcissement plus grande que les polyesters contenant de l'insaturation apportée par des composés contenant des radicaux de l'acide maléique ou fumarique.

Par ailleurs, on a constaté également que la préparation de polyesters cristallins contenant des groupes acrylyle terminaux présente des difficultés liées à l'instabilité thermique du groupe acrylyle (risque de gélification prématurée) et qu'en outre, de tels polyesters présentent une réactivité trop élevée dans la polymérisation pour permettre une bonne application en tant que composition en poudre (voir exemple comparatif C3).

Une autre caractéristique essentielle des compositions selon la présente invention, réside dans le caractère cristallin des polyesters contenant des groupes méthacrylyle terminaux qui y sont incorporés.

Pour être utilisables dans des compositions en poudre, les polyesters cristallins doivent obligatoirement répondre aux exigences suivantes:

- il faut que les polyesters présentent un degré suffisamment élevé de cristallinité; et
- la durée de cristallisation doit être suffisamment courte.

Pour répondre à ces exigences, il faut que la chaîne du polyester soit aussi régulière que possible. Dans ce but, il est préférable que les constituants acide et alcoolique entrant dans la composition du polyester cristallin soient des composés symétriques à chaîne droite comme les diols aliphatiques saturés à chaîne droite et les acides dicarboxyliques saturés à chaîne droite et que ces composés soient utilisés seuls plutôt qu'en mélange.

On notera par ailleurs que la réaction avec le méthacrylate de glycidyle n'affecte pas le caractère cristallin du polyester obtenu.

Pour atteindre les buts poursuivis par la présente invention, il faut donc surtout opérer un choix judicieux de la nature des constituants acide et alcoolique entrant dans la composition des polyesters afin d'assurer le degré de cristallinité souhaité de ceux-ci.

Grâce à leur caractère cristallin, les polyesters contenant des groupes méthacrylyle terminaux que l'on incorpore dans les compositions en poudre conformes à l'invention possèdent tous les avantages des polyesters cristallins connus rappelés plus haut, à savoir un point de fusion supérieur à 40 °C et une viscosité à l'état fondu beaucoup plus basse que celle des polyesters amorphes de poids moléculaire comparable, d'où une meilleure fluidité du film d'enduit à l'état fondu.

En outre, grâce au caractère cristallin des polyesters, les poudres présentent une très bonne stabilité au stockage et l'on peut obtenir des enduits à des températures d'application peu élevées de l'ordre de 80 à 150°C. Il est évident

aussi que l'abaissement de la température d'application est avantageuse économiquement et techniquement, puisqu'elle entraîne une économie d'énergie, d'une part, et une qualité plus sûre et plus constante des revêtements finals, d'autre part. Un autre avantage non négligeable est que l'on peut obtenir des revêtements sur des substrats plus sensibles à la chaleur tels que, par exemple, le bois et les matières plastiques, en élargissant ainsi le domaine d'appli-

5 cation de ce type de produits.

Cependant, par rapport aux polyesters cristallins connus, qui ne contiennent pas de groupes méthacrylyle terminaux, les polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux qui sont incorporés dans les compositions en poudre conformes à l'invention présentent aussi une série d'avantages supplémentaires très importants.

Ainsi que cela a déjà été expliqué dans l'introduction de la présente spécification, pour qu'ils puissent être durcis  
10 sous l'effet de la chaleur à basse température, les polyesters cristallins connus requièrent la présence d'un agent de réticulation et d'un catalyseur, avec comme conséquence la formation de revêtements défectueux (particules gélifiées et peau d'orange).

L'avantage primordial des compositions en poudre comprenant des polyesters cristallins conformément à l'invention par rapport aux compositions comprenant des polyesters conventionnels est qu'elles peuvent être durcies à basse  
15 température, sans agent de réticulation supplémentaire ni catalyseur, par irradiation ultraviolette ou par faisceaux d'électrons accélérés.

Ceci permet d'obvier dans une large mesure aux inconvénients précédemment décrits qu'amène la présence d'un agent de réticulation et d'un catalyseur à la réticulation et au durcissement sous l'effet de la chaleur.

En effet, vu l'absence d'agent de réticulation, toute réaction prématurée avec celui-ci est exclue pendant la prépa-  
20 ration de la poudre dans l'extrudeuse et surtout au moment où le film fondu doit s'étaler sur la surface du substrat à revêtir. On peut dès lors obtenir facilement la viscosité qui convient pour assurer un étalement parfait du film fondu, étant donné que la réticulation conduisant au durcissement du film fondu ne commence qu'au moment de l'exposition de celui-ci à des rayons ultraviolets ou à des faisceaux d'électrons accélérés. Ces avantages se traduisent dans les faits par l'obtention de revêtements bien tendus ayant un aspect lisse et sans défauts apparents.

Un autre avantage des compositions en poudre comprenant des polyesters cristallins conformes à l'invention, comme les exemples qui suivent le montreront, est qu'elles fournissent après durcissement par rayonnement des revê-  
25 tements présentant une dureté de surface beaucoup plus élevée que les compositions en poudre contenant des polyesters cristallins connus durcis sous l'effet de la chaleur. Ce résultat est absolument surprenant.

Enfin, un défaut noté dans la plupart des compositions thermodurcissables en poudre préparées à partir des poly-  
30 esters cristallins connus est que les enduits préparés ont une mauvaise résistance aux intempéries.

Conformément à la présente invention, en choisissant judicieusement la nature du constituant acide et du consti-  
tuant alcoolique du polyester cristallin, il est possible d'obtenir des compositions en poudre donnant des enduits pos-  
sédant une remarquable stabilité à la lumière et aux intempéries. Ceci est le cas par exemple pour les compositions en  
poudre préparées à partir des polyesters cristallins tout aliphatiques des exemples 3, 8, 9 et 11 donnés ci-après.

Les compositions en poudre durcissables par rayonnement conformes à l'invention et comprenant au moins un  
35 polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux contiennent 40 à 100 parties en poids de polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux pour 100 parties de la composition. En plus du polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux, ces compositions contiennent éventuellement un oligomère éthy-  
léniquement insaturé, un photoinitiateur et les diverses substances auxiliaires utilisées conventionnellement dans la  
40 fabrication de peintures et vernis en poudre.

Pour préparer les polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux, on prépare d'abord un poly-  
ester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux, à chaîne droite ou ramifiée, et on fait réagir ensuite le poly-  
ester contenant des groupes carboxyle terminaux ainsi préparé avec le méthacrylate de glycidyle.

Le polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux est préparé selon les méthodes conventionnel-  
45 les de synthèse des polyesters par estérification en un ou plusieurs stades.

Si l'on procède en un stade pour l'obtention du polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux, on  
fait réagir ensemble un excès stoechiométrique d'un ou plusieurs acides di- ou polycarboxyliques et un ou plusieurs  
diols ou polyols appropriés.

Pour l'obtention d'un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux en deux stades, on prépare  
50 d'abord un polyester cristallin contenant des groupes hydroxyle terminaux à partir d'un ou plusieurs acides di- ou polycarboxyliques et d'un excès stoechiométrique d'un ou plusieurs diols ou polyols appropriés et on estérifie ensuite le polyester cristallin contenant des groupes hydroxyle terminaux ainsi obtenu avec un ou plusieurs autres acides di- ou polycarboxyliques appropriés pour obtenir un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux.

Pour la préparation des polyesters cristallins contenant des groupes carboxyle terminaux, on utilise en général un  
55 réacteur classique muni d'un agitateur, d'une entrée de gaz inerte (azote), d'une colonne de distillation reliée à un condenseur refroidi à l'eau et d'un thermomètre connecté à un thermorégulateur.

Les conditions d'estérification utilisées pour la préparation de ces polyesters cristallins sont classiques, à savoir que l'on peut utiliser un catalyseur d'estérification usuel dérivé de l'étain, tel que l'oxyde de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le trioctanoate de n-butylétain ou dérivé du titane, tel que le titanate de tétrabutyle, à raison de 0 à 1% en

poids des réactifs, et ajouter éventuellement des antioxydants tels que les composés phénoliques IRGANOX 1010 (CIBA-GEIGY) ou IONOL CP (SHELL) ou des stabilisants de type phosphonite ou phosphite, tels que le phosphite de tributyle ou le phosphite de triphényle, à raison de 0 à 1% en poids des réactifs.

La polyesterification est généralement effectuée à une température que l'on augmente progressivement de 130°C à environ 180 à 250°C, d'abord sous pression normale, puis sous pression réduite à la fin de chaque stade du procédé, en maintenant ces conditions jusqu'à obtention d'un polyester présentant l'indice d'hydroxyle et/ou d'acide désiré. Le degré d'estérification est suivi par détermination de la quantité d'eau formée au cours de la réaction et des propriétés du polyester obtenu, par exemple, l'indice d'hydroxyle, l'indice d'acide, le poids moléculaire et/ou la viscosité.

Les polyesters cristallins contenant des groupes carboxyle ainsi obtenus présentent les caractéristiques suivantes

- un indice d'acide de 10 à 150 mg de KOH/g, de préférence de 20 à 100 mg de KOH/g,
- un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 800 et 20.000, de préférence entre 1.000 et 8.500,
- un point de fusion bien défini d'environ 60 à 150°C, déterminé par calorimétrie à balayage différentiel (ou DSC) selon la norme ASTM D 3418-82,
- une viscosité à l'état fondu inférieure à 10.000 mPa.s mesurée à 175°C au viscosimètre cône/plateau, (connue sous le nom de "viscosité ICI"), selon la norme ASTM D 4287-88, et
- une fonctionnalité qui est, de préférence, comprise entre 2 et 4.

Pour la préparation des polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylate, on procède de la manière suivante. Au terme de la polycondensation, on laisse refroidir le polyester, à l'état fondu, se trouvant dans le réacteur décrit plus haut, jusqu'à une température comprise entre 100 et 160°C, on y ajoute l'inhibiteur de polymérisation et ensuite lentement une quantité substantiellement équivalente de méthacrylate de glycidyle.

Les conditions opératoires utilisées pour la préparation des polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylate terminaux sont également classiques, à savoir que l'on peut utiliser un catalyseur de la réaction acide-époxy, comme des dérivés aminés, tels que la 2-phénylimidazoline, des phosphines telles que la triphénylphosphine, des ammonium quaternaires, tels que le chlorure de tétrapropylammonium ou le bromure de tétrabutylammonium ou des sels de phosphonium, tels que le bromure d'éthyltriphenylphosphonium ou le chlorure de benzytriphenylphosphonium, à raison de 0,01 à 1,0 % en poids des réactifs, et ajouter des inhibiteurs de polymérisation radicalaire, tels que la phénothiazine ou un inhibiteur de type hydroquinone, à raison de 0,01 à 1,0 % en poids des réactifs.

La réaction d'époxydation est généralement effectuée à une température comprise entre 100 et 160°C. Le degré d'avancement de la réaction d'époxydation est suivi par détermination des propriétés du polyester obtenu, par exemple, l'indice d'hydroxyle, l'indice d'acide, le degré d'insaturation terminale et/ou la teneur en méthacrylate de glycidyle libre.

Les polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylate terminaux décrits ci-dessus sont destinés à servir comme liants dans la préparation de compositions en poudre durcissables par irradiation ultraviolette ou par faisceaux d'électrons accélérés, lesdites compositions étant utilisables notamment comme vernis et peintures se prêtant à une application suivant la technique de dépôt au moyen d'un pistolet pulvérisateur électrostatique ou tribo-électrique ou suivant la technique de dépôt en lit fluidisé.

C'est pourquoi la présente invention se rapporte en outre à l'utilisation des compositions en poudre durcissables par rayonnement conformes à l'invention pour la préparation de vernis et peinture en poudre, ainsi qu'aux vernis et peinture en poudre obtenus à l'aide de ces compositions.

Enfin, la présente invention se rapporte également à un procédé de revêtement d'un article qui est caractérisé par l'application sur ledit article, d'une composition en poudre durcissable par rayonnement conforme à l'invention par dépôt par pulvérisation au pistolet électrostatique ou tribo-électrique ou par dépôt en lit fluidisé, suivie de la fusion du revêtement ainsi obtenu par chauffage à une température de 80 à 150°C pendant une durée d'environ 0,5 à 10 minutes et du durcissement du revêtement à l'état fondu par irradiation ultraviolette ou par faisceaux d'électrons accélérés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions en poudre durcissables par rayonnement comprennent en outre un oligomère éthyléniquement insaturé. A titre d'exemples de ces oligomères éthyléniquement insaturés, on citera le triacrylate et le triméthacrylate de l'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle), les époxy acrylates et méthacrylates qui sont formés par réaction d'un composé époxy (par exemple, l'éther diglycidyle du bisphénol A) avec l'acide acrylique ou méthacrylique, les uréthanes acrylates et méthacrylates qui sont formés par réaction d'un di- ou polyisocyanate organique avec un acrylate d'hydroxyalkyle ou un méthacrylate d'hydroxyalkyle et éventuellement un alcool mono- et/ou polyhydroxylé (par exemple, le produit de réaction de l'acrylate ou du méthacrylate d'hydroxyéthyle avec le toluène-diisocyanate ou l'isophorone-diisocyanate), les acryliques acrylates ou méthacrylates comme par exemple, le produit de réaction de l'acide acrylique ou méthacrylique avec un copolymère contenant des groupes glycidyle obtenu par copolymérisation de monomères acryliques comme le méthacrylate de n-butyle et le méthacrylate de méthyle avec l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle, etc. Le triacrylate de l'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle) est utilisé de préférence. Comme ces oligomères éthyléniquement insaturés contiennent des doubles liaisons polymérisables, ils participent également au durcissement par rayonnement et peuvent dès lors fournir des enduits dont la dureté



de surface est encore accrue. Selon les applications envisagées, les compositions conformes à l'invention contiennent 0 à 20, de préférence 0 à 10 parties en poids d'oligomère éthyléniquement insaturé pour 100 parties de composition conforme à l'invention.

Pour le radiodurcissement des compositions en poudre conformes à l'invention avec des faisceaux d'électrons accélérés, il n'est pas nécessaire d'utiliser un photoinitiateur, vu que ce type de rayonnement assure à lui seul une production suffisamment importante de radicaux libres pour que le durcissement soit extrêmement rapide. Par contre, lorsqu'il s'agit de photodurcir les compositions en poudre conformes à l'invention avec un rayonnement dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 200 et 600 nanomètres (rayonnement UV), la présence d'au moins un photoinitiateur est indispensable.

Les photoinitiateurs utilisables selon la présente invention sont choisis parmi ceux couramment utilisés à cet effet.

Les photoinitiateurs appropriés qui peuvent être utilisés sont les composés carbonylés aromatiques tels que la benzophénone et ses dérivés alkylés ou halogénés, l'anthraquinone et ses dérivés, la thioxanthone et ses dérivés, les éthers de la benzoïne, les diones- $\alpha$  aromatiques ou non-aromatiques, les dialkylacétals de benzile, les dérivés de l'acétophénone et les oxydes de phosphine.

Les photoinitiateurs pouvant convenir sont par exemple la 2,2'-diéthoxyacétophénone, la 2-, 3- ou 4-bromoacétophénone, la 2,3-pentanedione, l'hydroxycyclohexylphénylcétone, la benzaldéhyde, la benzoïne, la benzophénone, le 9,10-dibromoanthracène, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropane-1-one, la 4,4'-dichlorobenzophénone, la xanthone, la thioxanthone, le diméthylcétal de benzile, l'oxyde de diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phosphine etc. Eventuellement, il peut être avantageux d'utiliser un photoactivateur tel que la tributylamine, le 2-(2-aminoéthylamino)éthanol, la cyclohexylamine, la diphenylamine, la tribenzylamine ou les aminoacrylates comme par exemple le produit d'addition d'une amine secondaire telle que la diméthylamine, la diéthylamine, la diéthanolamine, etc., avec un polyacrylate de polyol tel que le diacrylate de triméthylolpropane, de 1,6-hexenediol, etc.

Les compositions en poudre conformes à l'invention contiennent 0 à 15 et de préférence 0,5 à 8 parties en poids de photoinitiateurs pour 100 parties en poids de composition conforme à l'invention.

Les compositions en poudre durcissables par rayonnement conformes à l'invention peuvent également contenir diverses substances auxiliaires utilisées conventionnellement dans la fabrication de peintures et vernis en poudre.

Les substances auxiliaires ajoutées éventuellement aux compositions en poudre durcissables par rayonnement conformes à l'invention sont entre autres des composés absorbant les rayons ultraviolets comme le TINUVIN 900 (de CIBA-GEIGY Corp.), des stabilisants à la lumière à base d'amines à empêchement stérique (par exemple le TINUVIN 144 de CIBA-GEIGY Corp.), des agents régulateurs de fluidité comme le RESIFLOW PV5 (de WORLEE), le MODA-FLOW (de MONSANTO), l'ACRONAL 4F (de BASF) ou le CRYLCOAT 109 (de UCB), des agents de dégazage tels que la benzoïne, etc.

Une variété de pigments et de charges minérales peut également être ajoutée aux compositions en poudre durcissables par rayonnement conformes à l'invention. A titre d'exemples de pigments et de charges on citera les oxydes métalliques tels que le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, etc., les hydroxydes de métaux, les poudres métalliques, les sulfures, les sulfates, les carbonates, les silicates comme par exemple le silicate d'aluminium, le noir de carbone, le talc, les kaolins, les barytes, les bleus de fer, les bleus de plomb, les rouges organiques, les marrons organiques, etc.

Ces substances auxiliaires sont utilisées en quantités usuelles, étant entendu que si les compositions durcissables par rayonnement conformes à l'invention sont utilisées comme vernis, on omettra l'addition de substances auxiliaires ayant des propriétés opacifiantes.

Pour la préparation des compositions en poudre durcissables par rayonnement, on mélange à sec le polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux, l'oligomère éthyléniquement insaturé, s'il est présent, éventuellement le photoinitiateur, et les diverses substances auxiliaires utilisées conventionnellement pour la fabrication de peintures et vernis en poudre, par exemple dans un mélangeur à tambour. On homogénéise ensuite ce mélange à une température située dans l'intervalle de 60 à 150°C dans une extrudeuse, par exemple une extrudeuse à vis unique Buss-Ko-Kneter ou une extrudeuse à double vis de type Werner-Pfleiderer, APV-BAKER ou PRISM. Ensuite, on laisse refroidir l'extrudat, on le broie cryogéniquement au moyen d'azote liquide et on le tamise pour obtenir une poudre dont la dimension des particules est comprise entre 10 et 150 micromètres.

Au lieu de la méthode ci-dessus, on peut également dissoudre le polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux, l'oligomère éthyléniquement insaturé, s'il est présent, éventuellement le photoinitiateur, et les diverses substances auxiliaires dans un solvant tel que le dichlorométhane, broyer pour obtenir une suspension homogène contenant environ 30% en poids de matières solides et évaporer ensuite le solvant par exemple par pulvérisation à sec ("spray drying") à une température d'environ 50°C, selon des méthodes connues en soi.

Les peintures et vernis en poudre ainsi obtenus conviennent parfaitement pour une application sur l'article à revêtir par les techniques traditionnelles, c'est-à-dire par la technique bien connue du dépôt en lit fluidisé ou par application au pistolet pulvérisateur électrostatique ou tribo-électrique.

Après avoir été appliqués sur l'article concerné, les revêtements déposés sont chauffés dans un four à circulation forcée ou au moyen de lampes infra-rouges à une température de 80 à 150°C pendant une durée d'environ 0,5 à 10

minutes en vue d'obtenir la fusion et l'étalement des particules de poudre en un revêtement lisse, uniforme et continu à la surface dudit article. Le revêtement fondu est ensuite durci par un rayonnement, comme la lumière ultraviolette émise, par exemple, par des radiateurs UV à vapeur de mercure à moyenne pression, d'au moins 80 à 150 W/cm linéaire, ou par n'importe quelle autre source bien connue de l'état de la technique, à une distance d'environ 5 à 20 cm et pendant une durée de 1 à 60 secondes.

Le revêtement fondu peut également être durci avec des faisceaux d'électrons accélérés d'au moins 150 KeV, la puissance des appareils employés étant directement fonction de l'épaisseur de la couche de composition à durcir par polymérisation.

Les compositions en poudre durcissables par rayonnement conformes à l'invention peuvent être appliquées sur les substrats les plus divers, comme par exemple le papier, le carton, le bois, les textiles, les métaux de différente nature, les matières plastiques comme les polycarbonates, les poly(méth)acrylates, les polyoléfines, les polystyrènes, les chlorures de polyvinyle, les polyesters, les polyuréthanes, les polyamides, les copolymères comme l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ou l'acétate-butyraté de cellulose, etc.

Les exemples qui vont suivre illustrent l'invention sans la limiter. Sauf indication contraire, les parties citées dans les exemples sont des parties en poids.

#### Exemple 1.

Synthèse d'un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux en trois stades.

#### 1er stade.

Dans un ballon à quatre cols équipé d'un agitateur, d'une colonne de distillation reliée à un condenseur refroidi à l'eau, d'un tube d'admission d'azote et d'un thermomètre connecté à un thermostat, on introduit 358,4 parties de 1,6-hexanediol, 10,4 parties de triméthylolpropane et 1,9 parties de trioctanoate de n-butyldécanol comme catalyseur. On chauffe le mélange en atmosphère d'azote et sous agitation jusqu'à une température d'environ 140°C, puis on ajoute, toujours sous agitation, 484,4 parties d'acide téréphtalique et on chauffe le mélange jusqu'à une température de 190°C à laquelle l'eau formée commence à distiller. Puis on poursuit le chauffage graduellement jusqu'à ce que la masse atteigne la température de 230°C. Après que l'on ait recueilli environ 95% de la quantité théorique d'eau formée, on obtient un polyester transparent.

Le polyester cristallin contenant des groupes hydroxyle terminaux ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	9,5 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	42 mg de KOH/g
viscosité ICI à 175°C	700 mPa.s

#### 2e stade.

On laisse refroidir le polyester contenant des groupes hydroxyle terminaux obtenu au premier stade jusqu'à 200°C et on y ajoute 75 parties d'acide isophtalique. On chauffe ensuite graduellement le mélange réactionnel jusqu'à la température de 230°C. On laisse le mélange réactionnel à cette température pendant environ deux heures, jusqu'à ce que le mélange réactionnel devienne transparent, puis on diminue progressivement la pression jusqu'à 50 mm Hg. On poursuit encore la réaction pendant 3 heures à 230°C sous pression réduite.

Le polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	31 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	1 mg de KOH/g
viscosité ICI à 175°C	7.450 mPa.s
$\bar{M}_n$ (poids moléculaire moyen en nombre; CPG)	4.550

3e stade.

On laisse refroidir le polyester contenant des groupes carboxyle terminaux obtenu au deuxième stade jusqu'à 150°C et on y ajoute 0,4 partie de di-tert.-butylhydroquinone comme inhibiteur de polymérisation et 4,1 parties de bromure d'éthyltriphenylphosphonium comme catalyseur. On y ajoute ensuite lentement en atmosphère d'oxygène et sous agitation 62,2 parties de méthacrylate de glycidyle. Une heure après que l'addition soit terminée, on obtient un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux qui présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	1,5 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	32 mg de KOH/g
teneur en insaturation	0,5 milliéquivalent dl/g
teneur en méthacrylate de glycidyle libre	< 0,1 % en poids
viscosité ICI à 175°C	5.300 mPa.s
température de fusion (déterminée par calorimétrie à balayage différentiel (ou DSC) avec une vitesse de chauffage de 20°C par minute)	101°C
$\bar{M}_n$ (CPG)	4.890

#### Exemple 2.

Synthèse d'un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux en deux stades.

1er stade.

Dans un ballon à quatre cols équipé d'un agitateur, d'une colonne de distillation reliée à un condenseur refroidi à l'eau, d'un tube d'admission d'azote et d'un thermomètre connecté à un thermorégulateur, on introduit 502,3 parties de 1,4-cyclohexanediméthanol, 545,0 parties d'acide adipique et 4,5 parties d'oxyde de dibutylétain comme catalyseur. On chauffe le mélange en atmosphère d'azote et sous agitation jusqu'à une température d'environ 140°C à laquelle l'eau formée commence à distiller. Puis on poursuit le chauffage graduellement jusqu'à ce que la masse atteigne la température de 220°C. Lorsque la distillation sous la pression atmosphérique s'arrête, on établit progressivement un vide de 50 mm Hg. On poursuit encore la réaction pendant 3 heures à 220°C sous une pression de 50 mm Hg.

Le polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

# EP 0 739 922 A1

indice d'acide	30,5 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	2 mg de KOH/g
viscosité ICI à 175°C	3.500 mPa.s
$\overline{M}_n$	3.740

2e stade.

On suit le mode opératoire décrit au troisième stade de l'exemple 1, mais on laisse refroidir préalablement le polyester contenant des groupes carboxyle terminaux obtenu au premier stade jusqu'à la température de 140°C, on remplace le bromure d'éthyltriphénylphosphonium par le chlorure de benzytriphénylphosphonium et on utilise 70 parties de méthacrylate de glycidyle.

On obtient un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux qui présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	1,7 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	31 mg de KOH/g
teneur en insaturation	0,5 milliéquivalent dl/g
teneur en méthacrylate de glycidyle libre	< 0,1 % en poids
viscosité ICI à 175°C	3.600 mPa.s
température de fusion (DSC; 20°C/min)	80°C
$\overline{M}_n$ (CPG)	4.025

Exemple 3.

Synthèse d'un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux en deux stades.

1er stade.

On suit le mode opératoire décrit au premier stade de l'exemple 2, mais on remplace les matières de départ par 425,3 parties de 1,4-cyclohexanediol, 47,3 parties de bisphénol A hydrogéné, 23,6 parties de triméthylolpropane, 641 parties d'acide adipique, et on utilise 1,7 partie de trioctanoate de n-butylétain comme catalyseur et 0,5 partie de tributylphosphite comme stabilisant.

Le polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	34 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	2 mg de KOH/g
viscosité ICI à 175°C	4.500 mPa.s
$\overline{M}_n$	5.610

2e stade.

On suit le mode opératoire décrit au troisième stade de l'exemple 1, mais on utilise 75,0 parties de méthacrylate de glycidyle, 5,0 parties de bromure n-butyltriphénylphosphonium comme catalyseur et 0,3 partie de phénothiazine

comme inhibiteur de polymérisation.  
On obtient un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux qui présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	1 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	33 mg de KOH/g
teneur en insaturation	0,5 milliéquivalent dl/g
teneur en méthacrylate de glycidyle libre	< 0,1 % en poids
viscosité ICI à 175°C	4.000 mPa.s
température de fusion (DSC; 20°C/min)	130°C
$\bar{M}_n$ (CPG)	6.040

Exemples 4 à 11.

On a encore préparé 8 autres polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux conformes à l'invention en suivant le mode opératoire de l'exemple 1 (exemples 4 à 6) ou de l'exemple 2 (exemples 7 à 11). Il est à noter toutefois qu'à l'exemple 11, on ajoute 0,9 partie de phosphite de tributyle comme stabilisant. Le tableau I ci-dessous indique la nature et la quantité (parties en poids) des matières de départ utilisées, les quantités (parties en poids) des catalyseurs d'estérification (trioctanoate de n-butylétain) et d'époxydation (bromure d'éthyltriphénylphosphonium), les quantités (parties en poids) d'inhibiteur de polymérisation radicalaire (di-tert.-butyl-hydroquinone), ainsi que l'indice d'acide ( $I_{Ac}$  en mg de KOH/g), l'indice d'hydroxyle ( $I_{OH}$  en mg de KOH/g), la viscosité ICI (en mPa.s) mesurée à la température indiquée entre parenthèses, et le poids moléculaire moyen en nombre ( $\bar{M}_n$ ) déterminé par chromatographie par perméation de gel (CPG) des polyesters cristallins obtenus après chaque stade, de même que la teneur en insaturation exprimée en milliéquivalents de double liaisons par g (en abrégé meq dl/g), la teneur en méthacrylate de glycidyle libre (MAG libre en % en poids), la viscosité ICI (en mPa.s) mesurée à la température indiquée entre parenthèses, la température de fusion ( $T_m$  en °C, déterminée par calorimétrie à balayage différentiel ou DSC, 20°C/min) et le poids moléculaire moyen en nombre ( $\bar{M}_n$ ) déterminé par CPG du polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux obtenu.

Dans le tableau I, les différents composés utilisés pour la préparation des polyesters cristallins selon l'invention, sont désignés par les abréviations suivantes :

ATP :	acide téréphtalique
AAd :	acide adipique
CHDA :	acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique
HD :	1,6-hexanediol
BD :	1,4-butanediol
CHDO :	1,4-cyclohexanediol
CHDM :	1,4-cyclohexanediméthanol
TMP :	triméthylolpropane
EG :	éthylène glycol
DDA :	acide 1,12-dodécanedioïque
AIP :	acide isophtalique
MAG :	méthacrylate de glycidyle
CatEst :	catalyseur d'estérification (trioctanoate de n-butylétain)
CatEp :	catalyseur d'époxydation (bromure d'éthyltriphénylphosphonium)
Inhib :	inhibiteur de polymérisation radicalaire (di-tert.-butyl-hydroquinone)

TABLEAU I  
Exemples de polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux

Constituants (parties)	4	5	6	7	8	9	10	11
Premier stade								
ATP	402,3	407,9	563,4		612,3	608,0	530,3	
AAAd				711,6				
CHDA								
HD	345,3	311,3	429,9					
BD				328,0				
CHDO					429,5	455		
CHDM							466,7	
TMP		28,7		22	22			
EG								192,1
DDA								803,3
CatEst	2	1,6	1,9	2,3	2,3	2,3	2,2	2,2
I <sub>Ac</sub> (mg de KOH/g)	5	3	5	29	32	35	54	56
I <sub>OH</sub> (mg de KOH/g)	85	87	124	1	5,5	2	2	2
Visc. ICI	(150°C)	(150°C)	(150°C)	(125°C)	(150°C)	(175°C)	(125°C)	(100°C)
(mPa.s)	400	850	150	7400	9100	1200	1000	300
Mn (CPG)	1320	1679	935	5610	5610	3740	2244	1930
Deuxième stade (exemples 4 à 6)								
AIP	141,1	140,9						
AAAd			160					
I <sub>Ac</sub> (mg de KOH/g)	51	50	32					
I <sub>OH</sub> (mg de KOH/g)	3	0	2					
Visc. ICI	(175°C)	(175°C)	(150°C)					
(mPa.s)	2100	7250	2350					
Mn (CPG)	2244	3237	3740					
Troisième stade (exemples 4 à 6) ou deuxième stade (exemples 7 à 11)								
CatEp	3,9	3,4	4,6	4,6	4,6	4,6	4,4	5,6
Inhib	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,7	0,7
MAG	99,4	101,2	70,0	70,0	70,0	70,0	111,5	112,0
I <sub>Ac</sub> (mg de KOH/g)	1,6	2,1	7	3	2	1	1,4	1
I <sub>OH</sub> (mg de KOH/g)	52	50	30	28	30	32	45	54
meq dl/g	0,8	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8
MAG libre (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Visc. ICI	(125°C)	(175°C)	(150°C)	(125°C)	(150°C)	(150°C)	(125°C)	(100°C)
(mPa.s)	3400	4600	2450	3800	3600	4800	1300	200
T <sub>m</sub> (°C)	83	80	100	88	108	125	72	75
Mn (CPG)	2530	3650	4020	6040	6036	4024	2528	2220

# Exemple 12.

Synthèse d'un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylyle terminaux en trois stades.

## 1er stade.

On suit le mode opératoire décrit au premier stade de l'exemple 1, mais on remplace les matières de départ par 453,7 parties de 1,6-hexanediol et 590,4 parties d'acide téréphtalique et on utilise 2,6 parties de trioctanoate de n-buty-létain comme catalyseur.

# EP 0 739 922 A1

Le polyester contenant des groupes hydroxyle terminaux ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	9 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	44 mg de KOH/g
viscosité ICI à 175°C	1.000 mPa.s

2e stade.

On suit le mode opératoire décrit au deuxième stade de l'exemple 1, mais on utilise 91,8 parties d'acide isophtalique.

Le polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	30 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	1 mg de KOH/g
viscosité ICI à 175°C	4.000 mPa.s
température de fusion (DSC; 20°C/min)	130°C
$\bar{M}_n$ (CPG)	3.740

3e stade.

On suit le mode opératoire décrit au troisième stade de l'exemple 1, mais on utilise 65 parties de méthacrylate de glycidyle, 5 parties de bromure d'éthyltriphenylphosphonium comme catalyseur et 0,6 partie de di-tert.-butylhydroquinone comme inhibiteur de polymérisation.

On obtient un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux qui présente les caractéristiques suivantes:

indice d'acide	1,3 mg de KOH/g
indice d'hydroxyle	30 mg de KOH/g
teneur en insaturation	0,5 milliéquivalent dl/g
teneur en méthacrylate de glycidyle libre	< 0,1 % en poids
viscosité ICI à 175°C	3.300 mPa.s
température de fusion (DSC; 20°C/min)	122°C
$\bar{M}_n$ (CPG)	4.050

On a préparé également deux polyesters cristallins contenant des groupes carboxyle terminaux (C1 et C2), de même qu'un polyester cristallin contenant des groupes acrylate terminaux (C3), qui sont introduits à titre comparatif.

## Exemple C1. (comparatif)

Synthèse d'un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux en deux stades.

- 5 On suit le mode opératoire décrit à l'exemple 12, mais on s'arrête après l'obtention du polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux obtenu au deuxième stade et on ajoute au produit obtenu encore 5 parties de bromure d'éthyltriphenylphosphonium comme catalyseur de réticulation.

## Exemple C2. (comparatif)

10

Synthèse d'un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux en un stade.

Selon le mode opératoire décrit au premier stade de l'exemple 2, on fait réagir 777,4 parties d'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, 366,8 parties de 1,4-butanediol et 2,5 parties de trioctanoate de n-butylétain comme catalyseur.

- 15 Le polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes:

20	indice d'acide	53 mg de KOH/g
	indice d'hydroxyle	3 mg de KOH/g
	viscosité ICI à 175°C	2.500 mPa.s
	température de fusion (DSC; 20°C/min)	70°C
25	$\overline{M}_n$ (CPG)	2.240

- 30 On ajoute à ce polyester également 5,5 parties de bromure d'éthyltriphenylphosphonium comme catalyseur de réticulation.

## Exemple C3. (comparatif)

Synthèse d'un polyester cristallin contenant des groupes acrylyle terminaux en trois stades.

35

On suit le mode opératoire décrit à l'exemple 1, mais au troisième stade, on remplace les 62,2 parties de méthacrylate de glycidyle par 56,0 parties d'acrylate de glycidyle.

On obtient un polyester cristallin contenant des groupes acrylyle terminaux qui présente les caractéristiques suivantes:

40

	indice d'acide	1,0 mg de KOH/g
	indice d'hydroxyle	32 mg de KOH/g
45	teneur en insaturation	0,5 milliéquivalent dl/g
	teneur en acrylate de glycidyle libre	< 0,1 % en poids
	viscosité ICI à 175°C	16.000 mPa.s
	température de fusion (DSC; 20°C/min)	110°C
50	$\overline{M}_n$ (CPG)	5.120

55



Exemple 13.

Préparation de compositions de revêtement en poudre durcissable par rayonnement.

5 A partir des polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux conformes à l'invention obtenus aux exemples 1 à 12 et du polyester cristallin contenant des groupes acrylyle terminaux, non conforme à l'invention, obtenu à l'exemple C3, on prépare une série de poudres utilisables pour la fabrication de revêtements par projection à l'aide d'un pistolet pulvérisateur électrostatique, dont la formulation est la suivante:

10 A) Formulation à base des polyesters des exemples 1, 3, 5, 7, 11, 12 et C3:

Polyester	94,50 parties
Diméthylcétal de benzile (1)	4,90 parties
Agent régulateur de fluidité (5)	0,25 partie
Benzoïne	0,35 partie

(1) IRGACURE 651 (CIBA-GEIGY)  
(5) MODAFLOW 2000 (MONSANTO)

25 B) Formulation à base des polyesters des exemples 2, 8 et 12:

Polyester	90,70 parties
Triacrylate de l'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle) (3)	3,80 parties
Diméthylcétal de benzile (1)	4,90 parties
Agent régulateur de fluidité (5)	0,25 partie
Benzoïne	0,35 partie

(1) IRGACURE 651 (CIBA-GEIGY)  
(3) IRR 264 (UCB)  
(5) MODAFLOW 2000 (MONSANTO)

40 C) Formulation à base des polyesters des exemples 4, 10 et 12:

Polyester	88,8 parties
Triacrylate de l'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle) (3)	5,70 parties
Diméthylcétal de benzile (1)	4,90 parties
Agent régulateur de fluidité (5)	0,25 partie
Benzoïne	0,35 partie

(1) IRGACURE 651 (CIBA-GEIGY)  
(3) IRR 264 (UCB)  
(5) MODAFLOW 2000 (MONSANTO)

# EP 0 739 922 A1

D) Formulation à base des polyesters des exemples 6 et 9:

Polyester Triacrylate de l'isocyanurate de	72,6 parties
tris(2-hydroxyéthyle) (3)	3,1 parties
Diméthylcétal de benzile (1)	2,0 parties
Oxyde de diphenyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine (2)	1,0 partie
Dioxyde de titane (4)	20,0 parties
Agent régulateur de fluidité (6)	1,0 partie
Benzoïne	0,3 partie

- (1) IRGACURE 651 (CIBA-GEIGY)  
 (2) LUCIRIN TPO (BASF)  
 (3) IRR 264 (UCB)  
 (4) KRONOS CL 2310 (CIBA-GEIGY)  
 (6) RESIFLOW PV5 (WORLEE CHEMIE)

E) Formulation à base du polyester de l'exemple 2:

Polyester	99,40parties
Agent régulateur de fluidité (5)	0,25 partie
Benzoïne	0,35 partie

(5) MODAFLOW 2000 (MONSANTO)

A titre comparatif, on prépare encore trois poudres utilisables pour la fabrication de revêtements par projection à l'aide d'un pistolet pulvérisateur électrostatique, dont la formulation est la suivante:

F) Formulation à base du polyester cristallin de l'exemple C1:

Polyester	93,0 parties
Isocyanurate de triglycidyle (7)	7,00 parties
Agent régulateur de fluidité (8)	2,50 parties
Benzoïne	0,35 partie

- (7) ARALDITE PT810 (CIBA-GEIGY)  
 (8) CRYLCOAT 109 (UCB)

# EP 0 739 922 A1

G) Formulation à base du polyester cristallin de l'exemple C1:

Polyester	55,1 parties
Isocyanurate de triglycidyle (7)	4,1 parties
Dioxyde de titane (4)	39,5 parties
Agent régulateur de fluidité (6)	1,0 partie
Benzoïne	0,3 partie

(4) KRONOS CL 2310 (CIBA-GEIGY)  
(6) RESIFLOW PV5 (WORLEE CHEMIE)  
(7) ARALDITE PT810 (CIBA-GEIGY)

H) Formulation à base du polyester cristallin de l'exemple C2:

Polyester	89,5 parties
Isocyanurate de triglycidyle (7)	9,9 parties
Agent régulateur de fluidité (5)	0,3 partie
Benzoïne	0,3 partie

(1) IRGACURE 651 (CIBA-GEIGY)  
(2) LUCIRIN TPO (BASF)  
(3) IRR 264 (UCB) (4) KRONOS CL 2310  
(CIBA-GEIGY)  
(5) MODAFLOW 2000 (MONSANTO)  
(6) RESIFLOW PV5 (WORLEE CHEMIE)  
(7) ARALDITE PT810 (CIBA-GEIGY)  
(8) CRYLCOAT 109 (UCB)

On prépare ces compositions en poudre en mélangeant à sec le polyester cristallin, le cas échéant, le photoinitiateur, l'oligomère éthyléniquement insaturé, s'il est présent (ou l'isocyanurate de triglycidyle dans le cas des compositions données à titre comparatif) avec les diverses substances auxiliaires utilisées conventionnellement pour la fabrication des peintures et vernis en poudre. Le mélange obtenu est homogénéisé à une température d'environ 70 à 140 °C dans une extrudeuse à double vis APV (de la société APV-BAKER) et l'extrudat est broyé cryogéniquement dans un broyeur de type ALPINE 100UPZ (de la société ALPINE) équipé d'une entrée d'azote liquide de sorte que la température du broyage est maintenue à -80°C. Pour terminer, la poudre est tamisée pour obtenir une dimension des particules comprise entre 10 et 110 micromètres.

Exemple 14.

Caractéristiques des enduits.

On applique les poudres formulées comme décrit à l'exemple 13 avec les polyesters conformes à l'invention et avec ceux donnés à titre comparatif, au pistolet pulvérisateur électrostatique sous une tension de 70 kV sur des panneaux en acier laminés à froid, non traités, en une épaisseur de film de 20 à 60 micromètres. Les enduits déposés subissent ensuite une fusion (une cuisson pour les poudres des exemples comparatifs C1 et C2) dans un four ventilé avec de l'air, à la température indiquée dans le tableau II, pendant une durée d'environ 5 minutes (15 minutes pour les poudres des exemples comparatifs C1 et C2). Ensuite, on soumet les enduits à l'état fondu obtenus avec les poudres conformes à l'invention, et avec la poudre de l'exemple comparatif (C3), soit à une irradiation à la lumière ultraviolette émise par des lampes UV à vapeur de mercure à moyenne pression (DQ1023 de la société HERAEUS INSTRUMENTS GmbH) de 100 W/cm, à une distance de 8 cm et pendant une durée de 5 à 10 ou 20 secondes, selon que l'enduit est destiné à fournir un vernis transparent (formulations A à C, F et H) ou une peinture (formulations D et G), soit sous atmosphère

## EP 0 739 922 A1

d'azote, à un faisceau d'électrons accéléré produit par une cathode linéaire de 170 KeV (de la société ENERGY SCIENCES Inc.) à une dose de 4 Mrads (formulation E). On soumet les revêtements durcis ainsi obtenus aux tests classiques. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II, dans lequel la première colonne donne le numéro de l'exemple de préparation du polyester utilisé dans la formulation testée,

5

la deuxième colonne, le type de formulation utilisé,

la troisième colonne, la température de cuisson en °C (température réelle de l'objet à revêtir),

la quatrième colonne, la valeur de la dureté au crayon sous un angle de 45°, avec une force de 7,5 newtons, mesurée selon la norme ASTM D3363-92A,

10

la cinquième colonne, la valeur de la résistance au choc direct, en kg.cm, selon la norme ASTM D2795,

la sixième colonne, la valeur de la résistance au choc inverse, en kg.cm, selon la norme ASTM D2795,

la septième colonne, la valeur obtenue dans l'essai d'emboutissement Erichsen, selon la norme ISO 1520,

la huitième colonne, une évaluation visuelle de l'enduit, selon laquelle, bon signifie que le revêtement durci possède un aspect lisse et brillant, sans défauts apparents tels que cratères, piqûres, etc., moyen signifie que le revêtement durci présente une légère peau d'orange avec une brillance mesurée sous un angle de 60° qui est inférieure à 90% et mauvais signifie que le revêtement durci présente un aspect de peau d'orange, une brillance mesurée sous un angle de 60° qui est inférieure à 80% et en outre des défauts apparents et

15

la neuvième colonne, la résistance à la méthyléthylcétone, qui correspond au nombre de doubles frottements (aller et retour) avec un tampon d'ouate imbibé de méthyléthylcétone, qui n'altère pas l'aspect de la surface du film durci.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU II

Caractéristiques des enduits.

Polyester de l'exemple	Formulation	Température de cuisson (°C)	Durété au crayon	Choc direct (kg.cm)	Choc inverse (kg.cm)	Emboutissage Erichsen (mm)	Evaluation visuelle de	Résistance à la méthyléthyl cétone
1	A	130	H	160	160	10,5	bon	> 100
2	B	100	2H	160	160	10,4	bon	> 120
2	E	100	H	160	160	10,0	bon	> 100
3	A	130	2H	140	140	10,0	moyen	> 150
4	C	100	2H	160	140	10,2	bon	> 150
5	A	100	3H	120	100	9,6	bon	> 150
6	D	130	2H	140	140	9,8	bon	> 140
7	A	100	2H	140	140	10,0	bon	> 100
8	B	130	3H	140	120	9,5	bon	> 180
9	D	130	2H	120	100	10,1	moyen	> 120
10	C	100	2H	160	160	10,5	bon	> 130
11	A	100	H	160	160	10,8	bon	> 120
12	A	140	2H	160	160	9,8	bon	> 100
12	B	140	3H	160	140	9,5	bon	> 130
12	C	140	3H	140	140	9,5	bon	> 130
C1 (1)	F	140	HB	140	120	9,4	mauvais	> 80
C1 (1)	G	140	HB	140	120	9,4	mauvais	> 80
C2 (1)	H	140	B	140	140	9,6	moyen	> 100
C3 (1)	A	130	H	140	120	10	mauvais	> 100

(1) à titre comparatif

Ces résultats montrent clairement que les compositions en poudre conformes à l'invention à base de polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylyle terminaux donnent des enduits de peinture et de vernis qui possèdent des caractéristiques avantageuses nettement supérieures à celles des enduits correspondants obtenus à partir des

compositions de l'état de la technique. On voit en effet, que pour les compositions de l'état de la technique à base des polyesters cristallins contenant des groupes carboxyle (C1 et C2) et d'un composé polyépoxydé comme agent de réticulation (formulations F, G et H, durcies à une température comparable), il n'est pas possible d'obtenir des revêtements présentant une dureté au crayon et un aspect de surface acceptable. Par contre, les compositions conformes à l'invention obtenues à partir des polyesters cristallins contenant des groupes méthacrylate terminaux fournissent des enduits présentant une dureté remarquable atteignant un degré de dureté de 2H à 3H et, en outre, un excellent aspect de surface. A l'examen des résultats de ce tableau, on constate également que, les excellentes propriétés des compositions conformes à l'invention peuvent être obtenues à plus basse température (100 à 130°C).

Par ailleurs, en comparant les caractéristiques des enduits préparés à partir des polyesters cristallins 1 et C3, on voit bien qu'une composition en poudre constituée d'un polyester cristallin contenant des groupes acrylate terminaux (C3) ne fournit pas d'aussi bons revêtements qu'une composition en poudre conforme à l'invention constituée d'un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux, particulièrement en ce qui concerne la résistance aux chocs et l'aspect de surface. La viscosité très élevée du polyester cristallin C3 (viscosité ICI à 175 °C: 16.000 mPa.s) traduit bien l'instabilité thermique des polyesters cristallins contenant des groupes acrylate terminaux, qui commencent à gélifier lors de leur synthèse.

Ces résultats montrent clairement la supériorité des compositions en poudre conformes à l'invention par rapport aux compositions de l'état de la technique.

#### Revendications

1. Compositions en poudre durcissables par rayonnement caractérisées en ce qu'elles comprennent au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux comprenant les produits de réaction du méthacrylate de glycidyle et d'un polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux, ledit polyester cristallin contenant des groupes carboxyle terminaux étant choisi parmi

(a) un polyester qui est le produit de réaction de

- (1) un constituant acide qui contient (a.1.1) 85 à 100 moles % d'acide téréphtalique ou d'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique et (a.1.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide di- ou polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ayant de 4 à 14 atomes de carbone, et
- (2) un constituant alcoolique qui contient (a.2.1) 85 à 100 moles % d'un diol aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 2 à 12 atomes de carbone et (a.2.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 2 à 15 atomes de carbone; et

(b) un polyester qui est le produit de réaction de

- (1) un constituant acide qui contient (b.1.1) 85 à 100 moles % d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite ayant de 4 à 14 atomes de carbone et (b.1.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre acide di- ou polycarboxylique aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ayant de 4 à 14 atomes de carbone, et,
- (2) un constituant alcoolique qui contient (b.2.1) 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol, de 1,4-cyclohexanediméthanol ou d'éthylène glycol et (b.2.2) 0 à 15 moles % d'au moins un autre di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 2 à 15 atomes de carbone.

2. Compositions en poudre selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'acide di- ou polycarboxylique (a.1.2) est choisi parmi l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique et leurs anhydrides, seuls ou en mélange.

3. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisées en ce que le diol aliphatique saturé à chaîne droite (a.2.1) est choisi parmi l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol et le 1,6-hexanediol.

4. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique (a.2.2) est choisi parmi le 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le bisphénol A hydrogéné, le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le triméthyloléthane, le pentaérythritol et leurs mélanges.

5. Compositions en poudre selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite (b.1.1) est choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide 1,12-dodécanedioïque et leurs anhydrides, seuls ou en mélange.
6. Compositions en poudre selon la revendication 5, caractérisées en ce que l'acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite (b.1.1) est l'acide adipique.
7. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1, 5 et 6, caractérisées en ce que l'acide di- ou polycarboxylique (b.1.2) est choisi parmi l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide trimellitique, l'acide pyromellitique et leurs anhydrides, seuls ou en mélange.
8. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 et 5 à 7, caractérisées en ce que le di- ou polyol aliphatique ou cycloaliphatique (b.2.2) est choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le bisphénol A hydrogéné, le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le triméthyloléthane, le pentaérythritol et leurs mélanges.
9. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce que ledit au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux présente un degré d'insaturation terminale de 0,18 à 1,8, de préférence de 0,35 à 1,25 milliéquivalents de doubles liaisons par gramme de polyester.
10. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisées en ce que ledit au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux possède un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 1.000 et 21.000, de préférence entre 1.300 et 9.000.
11. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisées en ce que ledit au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux présente une viscosité à l'état fondu inférieure à 10.000 mPa.s mesurée à 175°C au viscosimètre cône/plateau.
12. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisées en ce que ledit au moins un polyester cristallin contenant des groupes méthacrylate terminaux présente une température de fusion d'environ 60 à 150°C.
13. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles comprennent, en plus, un oligomère éthyléniquement insaturé.
14. Compositions en poudre selon la revendication 13, caractérisées en ce que l'oligomère éthyléniquement insaturé est le triacrylate ou le triméthacrylate de l'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle), de préférence, le triacrylate de l'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle).
15. Compositions en poudre selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, caractérisées en ce qu'elles comprennent pour 100 parties en poids, jusqu'à 20 parties en poids, de préférence jusqu'à 10 parties en poids de l'oligomère éthyléniquement insaturé.
16. Compositions en poudre durcissables par irradiation ultraviolette selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisées en ce qu'elles comprennent, en plus, un photoinitiateur et éventuellement un photoactivateur.
17. Compositions en poudre selon la revendication 16, caractérisées en ce qu'elles comprennent pour 100 parties en poids, jusqu'à 15 parties en poids, de préférence de 0,5 à 8 parties en poids de photoinitiateur.
18. Procédé de revêtement d'un article, caractérisé en ce qu'on applique sur ledit article une composition en poudre durcissable par rayonnement selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, par dépôt par pulvérisation au pistolet électrostatique ou tribo-électrique ou par dépôt en lit fluidisé, en ce qu'on fait fondre le revêtement ainsi obtenu par chauffage à une température de 80 à 150°C, pendant une durée d'environ 0,5 à 10 minutes et en ce que l'on expose ensuite ledit revêtement à l'état fondu à des rayons ultraviolets ou à des faisceaux d'électrons accélérés pendant une durée suffisante pour former un revêtement durci.

**EP 0 739 922 A1**

19. Vernis et peintures en poudre durcissables par irradiation avec un faisceau d'électrons accélérés, obtenus à partir de compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

5 20. Vernis et peintures en poudre durcissables par irradiation ultraviolette, obtenus à partir de compositions selon l'une quelconque des revendications 16 et 17.

21. Articles revêtus entièrement ou partiellement de vernis et/ou de peintures selon l'une quelconque des revendications 19 et 20.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 96 87 0055

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
A	EP-A-0 624 609 (BASF ) * colonne 1, ligne 48 - colonne 2, ligne 41; revendications 1-6 *	1-12, 16-21
A	DE-A-27 02 385 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORP.) * page 10, ligne 14 - ligne 22; revendications 1-8 *	1,5,6, 8-13, 16-21
A	US-A-3 485 732 (D'ALELIO) * colonne 2, ligne 4 - ligne 46; revendications 1-17 *	1-21
A	DE-A-31 10 835 (TOAGOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) * revendications 1-10 *	1-21
		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
		C08G63/58 C08F290/06 C09D167/07
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
		C08G C08F C09D C08L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	23 Août 1996	Decocker, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p>		
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 150 (01.92) (P/01/92)